



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 102 09 681 A 1

⑮ Int. Cl. 7:

C 01 B 3/50

H 01 M 8/06

DE 102 09 681 A 1

⑯ Aktenzeichen: 102 09 681.3

⑯ Anmeldetag: 7. 3. 2002

⑯ Offenlegungstag: 25. 9. 2003

⑰ Anmelder:

Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH, 53797 Lohmar, DE

⑰ Erfinder:

Brück, Rolf, 51429 Bergisch Gladbach, DE; Schaper, Simone, 53111 Bonn, DE

⑰ Vertreter:

Kahlhöfer - Neumann - Herzog - Fieser,
Patentanwälte, 40210 Düsseldorf

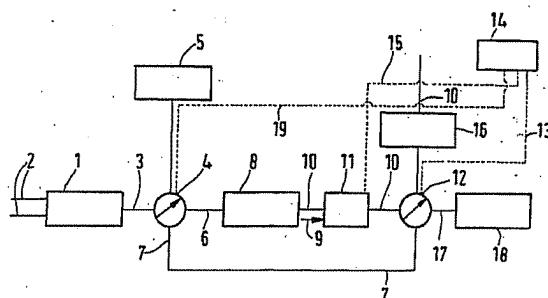
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zum Betrieb einer Reformeranlage sowie Reformeranlage

⑯ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Betrieb einer Reformeranlage zum Bereitstellen eines wasserstoffhaltigen Gasgemisches zum Betrieb mindestens einer Brennstoffzelle, umfassend die folgenden Schritte:
 a. Bestimmen einer Kenngröße im Abgasstrom (9) mindestens eines Shiftreaktors (8);
 b. Vergleich der Kenngröße mit einem ersten vorgegebenen Wert;
 c. Verwerfen des Abgasstroms (9), wenn die Kenngröße größer als der erste vorgegebene Wert ist; und
 d. Rückführen zumindest eines Teils des Abgasstroms (9) in den Shiftreaktor (8), wenn die Kenngröße kleiner als der erste vorgegebene Wert ist.

Das Verfahren zum Betrieb einer Reformeranlage, sowie Reformeranlage und Brennstoffzellenanlage gestatten es in vorteilhafter Weise, ein schnelles Kaltstartverhalten bei gleichzeitigem Schutz der Brennstoffzelle vor Schadstoffen, insbesondere Kohlenmonoxid, bereitzustellen.



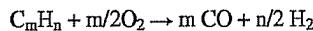
DE 102 09 681 A 1

Beschreibung

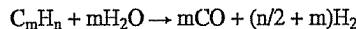
[0001] Gegenstand der Erfindung ist eine Reformeranlage zum Bereitstellen eines wasserstoffhaltigen Gasgemisches zum Betrieb mindestens einer Brennstoffzelle, eine Reformeranlage und eine Brennstoffzellenanlage.

[0002] Brennstoffzellen und Brennstoffzellenanlagen haben sich in den vergangenen Jahren als alternative Möglichkeit zur Energieerzeugung im Vergleich zu Verbrennungskraftmaschinen etabliert. In Brennstoffzellen wird Wasserstoff mit Sauerstoff unter Freisetzung elektrischer Energie zu Wasser umgesetzt. Beim Einsatz einer Brennstoffzellenanlage in mobilen Anwendungen, zum Beispiel einem Kraftfahrzeug, ist es im Regelfall nur schwer oder nur mit großem Aufwand möglich Wasserstoff als Betriebsmittel für die Brennstoffzellenanlage mitzuführen. Aus diesem Grunde werden Reformeranlagen eingesetzt, die flüssige Kohlenwasserstoffe zu einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch umsetzen.

[0003] Es sind mehrere Verfahren zur Kohlenwasserstoffreformierung bekannt, bevorzugt werden im Regelfall die partielle Oxidation und die Wasserdampfreformierung. Bei der partiellen Oxidation wird ein Kohlenwasserstoff C_mH_n mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff umgesetzt:



[0004] Die Wasserdampfreformierung beruht auf der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen C_mH_n mit Wasserdampf:

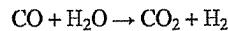


[0005] Auch die Wasserdampfreformierung erzeugt also neben Wasserstoff Kohlenmonoxid (CO).

[0006] In der Brennstoffzelle erfolgt die Umsetzung des Wasserstoffs mit Sauerstoff, beispielsweise Luftsauerstoff, zu Wasser. In den Brennstoffzellen, z. B. in einer Membran einer PEM (Polymerelektrolytmembran)- oder Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle (HTPEM-Brennstoffzelle), werden Katalysatoren, wie beispielsweise Platin, eingesetzt. Werden diese mit einem Gasstrom beschickt, der einen zu hohen CO-Gehalt aufweist, so kann es zur sogenannten Katalysatorvergiftung kommen. Die Umsetzungseffektivität des Katalysators sinkt, die Ausgangsspannung der Brennstoffzelle fällt ab.

[0007] PEM- und HTPEM-Brennstoffzellen verfügen über eine Polymerelektrolytmembran, die zwischen zwei Elektroden angeordnet ist und den Transport von Protonen von einer Anode zu einer Kathode ermöglicht. PEM- und HTPEM-Brennstoffzellen unterscheiden sich durch die Betriebstemperatur, die bei PEM-Brennstoffzellen kleiner als der Siedepunkt von Wasser ist, während sie bei HTPEM-Brennstoffzellen über diesem Wert liegt.

[0008] Es ist erstrebenswert, der Brennstoffzelle möglichst CO-armes Gas der Reaktion zuzuführen. Die dazu erforderliche Reinigung des Reformerabgases kann zum Beispiel durch den Einsatz eines Shift-Reaktors erfolgen. In diesem läuft die folgende, exotherme Reaktion ab:



[0009] Beim Aufheizen des Shift-Reaktors kann es vor allem in der Startphase des Shift-Reaktors dazu kommen, dass das Abgas des Shift-Reaktors einen so hohen Schadstoffgehalt, insbesondere einen hohen CO-Gehalt enthält, der den Katalysator in der Brennstoffzelle vergiften würde.

[0010] Davon ausgehend ist es Aufgabe der Erfindung,

ein Verfahren zum Betrieb einer Reformer-Anlage vorzuschlagen, deren Kaltstartphase möglichst kurz ist und das verhindert, dass Gase mit einer zu großen Schadstoffkonzentration der Brennstoffzelle zugeführt werden.

[0011] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zum Betrieb einer Reformeranlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1, eine Reformeranlage mit den Merkmalen des Anspruchs 13 und einer Brennstoffzellenanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 22.

[0012] Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind Gegenstand der jeweiligen abhängigen Ansprüche.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Betrieb einer Reformeranlage zum Bereitstellen eines wasserstoffhaltigen Gasgemisches zum Betrieb mindestens einer Brennstoffzelle umfasst die folgenden Schritte:

- a) Bestimmen einer Kenngröße im Abgasstrom mindestens eines Shift-Reaktors;
- b) Vergleich der Kenngröße mit einem ersten vorgegebenen Wert;
- c) Verwerfen des Abgasstroms, wenn die Kenngröße größer als der erste vorgegebene Wert ist; und
- d) Rückführen zumindest eines Teils des Abgasstroms in den Shift-Reaktor, wenn die Kenngröße kleiner als der erste vorgegebene Wert ist.

[0014] Es wird folglich eine Kenngröße im Abgasstrom des Shift-Reaktors bestimmt, von deren Wert der weitere Ablauf des Verfahrens abhängt. Die Kenngröße wird mit einem vorgegebenen ersten Wert verglichen, wird dieser erste vorgegebene Wert überschritten, so wird der Abgasstrom des Shift-Reaktors verworfen. Verwerfen heißt in diesem Zusammenhang, dass er beispielsweise der Umwelt zugeführt wird, insbesondere nach einer katalytischen Umsetzung, oder dass der Abgasstrom zum Betreiben weiterer Einrichtungen, z. B. von Brennern oder als Wärmemedium in einem Wärmetauscher Verwendung findet. Ist die Kenngröße jedoch kleiner als der erste vorgegebene Wert, so wird zumindest ein Teil des Abgases in den Shift-Reaktor zurückgeführt.

[0015] Dies gestattet ein beispielsweise schadstoffabhängiges Verfahren. Liegt eine den Schadstoffgehalt kennzeichnende Kenngröße über einem vorgegebenen Grenzwert, so wird er verworfen, liegt sie unter diesem Grenzwert, so wird ein Teil des Abgasstroms in den Shift-Reaktor zurückgeführt. Hierdurch wird die Qualität des Shift-Reaktor-Abgasstroms nach und nach verbessert, da der rückgeführte Teil des Abgasstroms zu einer erhöhten Wasserstoffkonzentration im Shift-Reaktor und damit auch im Shift-Reaktor-Abgasstrom führt. Weiterhin wird der Shift-Reaktor schneller aufgeheizt, da der zurückgeführte Abgasstrom als Wärmemedium zum Aufheizen des Shift-Reaktors dient.

[0016] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird der Abgasstrom des Shift-Reaktors unabhängig von der Kenngröße zumindest teilweise zurückgeführt. Dies ist vorteilhaft vor allem am Beginn der Startphase des Shift-Reaktors, da hier der ständig wärmer werdende Abgasstrom des Shift-Reaktors zum Aufheizen des in den Shift-Reaktor strömenden Gases benutzt wird.

[0017] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird die Kenngröße auch mit einem zweiten vorgegebenen Wert verglichen und der Abgasstrom der Brennstoffzelle zugeführt, wenn die Kenngröße kleiner als der erste vorgegebene Wert und kleiner als der zweite vorgegebene Wert ist. Falls die Kenngröße eine einen Schadstoffgehalt im Abgasstrom kennzeichnet, heißt dies, dass nur bei einer sehr geringen Schadstoffkonzentration das Shift-Reaktor-Abgas der Brennstoffzelle zugeführt wird. Dadurch wird in vorteilhafter Weise eine Katalysatorvergiftung in der

Brennstoffzelle, speziell in der Membran einer PEM- oder HTPEM-Brennstoffzelle, vermieden.

[0017] Es ist jedoch nicht nur möglich, dass die Kenngröße proportional zu einer Schadstoffkonzentration ist. Vielmehr ist jede mögliche, den Betriebszustand des Shift-Reaktors kennzeichnende Größe erfundungsgemäß. Beispielsweise ist es auch möglich, die inverse Wasserstoffkonzentration im oder die inverse Temperatur des Abgasstroms als Kenngröße zu verwenden.

[0018] Gemäß einer noch weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird der wenigstens eine Wert, also der erste vorgegebenen Wert und/oder der zweite vorgegebene Wert, in Abhängigkeit von den Anforderungen der Brennstoffzelle und/oder des Shiftreaktors an die Qualität des Betriebsgases festgesetzt. Dies erlaubt den Einsatz des Verfahrens für unterschiedliche Brennstoffzellen-Typen, da es starke Unterschiede der verschiedenen Brennstoffzellen in Bezug auf den möglichen Schadstoffgehalt im wasserstoffhaltigen Betriebsgas der Brennstoffzelle gibt. Es ist auch möglich, die Verfahrensführung von Aufbau und Art des Shiftreaktors abhängig zu gestalten.

[0019] Gemäß einer noch weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens ist die Kenngröße proportional zu einem Schadstoffgehalt und/oder invers proportional zu einem Wasserstoffgehalt. Durch beide Möglichkeiten wird die Qualität des Abgasstroms und damit der aktuelle Betriebszustand des Shift-Reaktors charakterisiert. Erfundungsgemäß ist es möglich, beide Größen zur Charakterisierung des Abgasstroms zu verwenden. D. h. man hätte dann eine zweielementige Kenngröße, deren eines Element eine Schadstoffkonzentration und deren anderes Element invers proportional zum Wasserstoffgehalt im Abgasstrom des Shift-Reaktors ist. Dementsprechend wären in diesem Fall auch der erste vorgegebene Wert und der zweite vorgegebene Wert zweielementig.

[0020] Erfundungsgemäß ist es auch möglich, gleichzeitig mehrere Schadstoffgehalte und/oder den inversen Wasserstoffgehalt als Kenngröße zu verwenden. Eine solche mehrelementige Kenngröße erlaubt in vorteilhafter Weise eine besonders genaue Regulierung der Reformeranlage. Es wird vorteilhafte Weise gewährleistet, dass einerseits kein Prozessgas zu schlechter Qualität der Brennstoffzelle zugeführt wird, und andererseits nicht zuviel Wasserstoff ungenutzt verworfen oder nur für das Aufwärmen anderer Elemente oder ähnliches genutzt wird.

[0021] Besonders vorteilhaft ist die Bestimmung des Kohlenmonoxidgehalts. Dies verhindert in vorteilhafter Weise eine Katalysatorvergiftung in der Brennstoffzelle. Bei Zuführung des wasserstoffhaltigen Betriebsgases in eine PEM-Brennstoffzelle beträgt der erste vorgegebene Wert für den CO-Gehalt höchstens 50 ppm, bevorzugt höchstens 20 ppm. Bei Zuführung zu einer HTPEM-Brennstoffzelle beträgt der erste vorgegebene Wert für den CO-Gehalt höchstens 5000 ppm, bevorzugt höchstens 2000 ppm.

[0022] Gemäß einer noch weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird der verworfene Abgasstrom an die Umgebung abgegeben. Besonders bevorzugt ist in diesem Zusammenhang, dass der verworfene Abgasstrom vor Abgabe an die Umwelt in einem Katalysatorkörper, insbesondere in einem elektrisch beheizten Katalysatorkörper, katalytisch umgesetzt wird. Hierdurch wird die Menge der an die Umgebung abgegebenen Schadstoffe deutlich vermindert. Die Verwendung eines elektrisch beheizten Katalysatorkörpers gewährleistet eine sehr kurze Kaltstartzeit des Katalysatorkörpers, bevor eine effektive katalytische Umsetzung des verworfenen Abgasstroms stattfindet. Bevorzugt ist die Kaltstartzeit des beheizten Katalysatorkörpers deutlich kleiner als die Kaltstartzeit des Shift-Reaktors.

[0023] Gemäß einer noch weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird der verworfene Abgasstrom als Brennstoff für Heizeinrichtungen verwendet. Hierbei ist es vorteilhaft möglich, einen geringen vorhandenen Wasserstoffgehalt als Brennstoff auszunutzen. Die Heizeinrichtungen können dem Aufheizen anderer Bauteile der Reformeranlage, wie des Reformers, insbesondere im Falle der endothermen Wasserdampfreformierung, oder auch der Brennstoffzelle dienen und so das Kaltstartverhalten der Reformer- und/oder Brennstoffzelle-Anlage verbessern.

[0024] Gemäß einer noch weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird bei Rückführung zumindest eines Teils des Abgases in den Shift-Reaktor gleichzeitig Wasserdampf und/oder ein Wasser enthaltender Gasstrom zugeführt. Dies erlaubt in vorteilhafter Weise die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung des Kohlendioxids, obwohl natürlich durch die Temperatur hier Grenzen gesetzt sind. Die Beimischung nicht nur von reinem Wasserdampf, sondern alternativ oder auch zusätzlich eines

Wasser enthaltenden Gases erlaubt vorteilhafte Weise eine sehr genaue Verfahrensführung der Umwandlung im Shift-Reaktor. Es kann genau der Anteil an Wasser zugeführt werden, der aufgrund der bekannten Kenngröße zum momentanen Zeitpunkt zur Erhöhung der Umwandlungseffektivität nötig ist.

[0025] Gemäß einer noch weiteren vorteilhaften Ausbildung des Verfahrens fließt der Abgasstrom des Shift-Reaktors durch einen Wärmetauscher. Dies gestattet in vorteilhafter Weise die Ausnutzung der Wärme des Abgasstroms.

[0026] Es ist erfundungsgemäß sowohl möglich, den verworfenen Abgasstrom als auch den rückgeführten Abgasstrom durch einen Wärmetauscher zu führen. Je nach verwandelter Brennstoffzelle ist es auch möglich, den der Brennstoffzelle zugeführten Abgasstrom durch einen Wärmetauscher zu führen. In jedem Fall kann so die Wärme des Abgasstroms in vorteilhafter Weise zur Aufheizung anderer Komponenten der Reformer- oder Brennstoffzellenanlage genutzt werden. Zum Beispiel kann mit der Abwärme ein Aufwärmern des zur Wasserdampfreformierung oder auch zum Ablauf der Shift-Reaktion benötigten Wassers erfolgen.

[0027] Dem erforderlichen Gedanken folgend, wird eine Reformeranlage vorgeschlagen, die zum Bereitstellen eines wasserstoffhaltigen Gasgemisches zum Betrieb zumindest einer Brennstoffzelle mit mindestens einem Sensor, einer

Steuereinheit, einer Zuleitung, einer Rückführleitung, einem Wegeventil und einer Ableitung. Der Sensor ist ein Gassensor, der stromabwärts mindestens eines Shift-Reaktors ausgebildet ist. In der Steuereinheit wird aus einem Messwert des Sensors eine Kenngröße bestimmt. Die Steuereinheit steuert das stromabwärts des Shift-Reaktors ausgebildete Wegeventil so an, dass der Abgasstrom des Shift-Reaktors in die Ableitung geleitet wird, wenn die Kenngröße größer als ein vorgegebener erster Wert ist, der Abgasstrom wird zumindest teilweise über das Wegeventil in die Rückführleitung geleitet, wenn die Kenngröße kleiner als der erste vorgegebene Wert ist.

[0028] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung der Reformeranlage wird das Wegeventil durch die Steuereinheit so angesteuert, dass der Abgasstrom des Shift-Reaktors zumindest teilweise über das Wegeventil in die Rückführleitung geleitet wird. Dies ist besonders am Anfang der Startphase des Shift-Reaktors vorteilhaft, da dann die schnell wärmer werdenden Abgase des Shift-Reaktors zur Aufheizung desselben verwendet werden. Eine Zuleitung des Abgasstroms des Shift-Reaktors in die Brennstoffzelle erfolgt in dieser Phase nicht.

[0029] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung der Reformeranlage steuert die Steuereinheit das Wegeventil

til so an, dass der Abgasstrom über eine Leitung der Brennstoffzelle zugeführt wird, wenn die Kenngröße kleiner als der erste vorgegebene Wert und kleiner als ein zweiter vorgegebener Wert ist. Dies erlaubt nur dann die Einleitung von Gasen in die Brennstoffzelle, wenn diese nicht zu einer Beschädigung der Brennstoffzelle, speziell der katalytischen Beschichtung der Membran, führen.

[0029] Gemäß einer noch weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Reformeranlage ermittelt der Sensor eine Schadstoffkonzentration und/oder eine Wasserstoffkonzentration im Abgasstrom des Shift-Reaktors. Die an der Steuereinheit übermittelten Messwerte des Sensors werden dort zur Ermittlung der Kenngröße verwendet. Im Falle eines Schadstoffsensors ist es möglich, dass die Kenngröße proportional zu dieser ist, im Falle eines Wasserstoffsensors ist die Kenngröße invers proportional zur Wasserstoffkonzentration. Auch eine Kombination mehrerer Sensoren, zum Beispiel eines oder mehrerer Schadstoffsensors und eines Wasserstoffsensors, mit einer entsprechenden Auswertung in der Steuereinheit ist möglich.

[0030] Gemäß einer noch weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Reformeranlage ist der Sensor ein Kohlenmonoxidsensor. Da Kohlenmonoxid ein Schadstoff ist, der zu einer Katalysatorvergiftung führt, ist es vorteilhaft, diesen im Abgasstrom des Shift-Reaktors zu messen und in Abhängigkeit von diesem den Abgasstrom der Brennstoffzelle, dem Shift-Reaktor, oder z. B. der Umgebung zuzuführen. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Reformeranlage ist die Ableitung in Strömungsrichtung mit einem Katalysatorkörper, bevorzugt einem elektrisch beheizbaren Katalysatorkörper, der einen Auslass aufweist, verbunden. Dies gestattet die katalytische Umsetzung des Abgases vor Austritt in die Umgebung. Dies bewirkt eine Verminderung der ausgetretenen Schadstoffmenge. Speziell ein elektrisch beheizbarer Katalysatorkörper hat den Vorteil, dass die Startzeit, die der Katalysatorkörper benötigt, bis eine katalytische Umsetzung des Abgasstroms in genügend hoher Effektivität erfolgt, sehr kurz ist. Dies ist besonders in der Startphase des Shift-Reaktors vorteilhaft.

[0031] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung der Reformeranlage ist die Ableitung und/oder die Leitung und/oder die Rückführleitung Teil eines Wärmetauschers. Dies gestattet in vorteilhafter Weise die Nutzung der Wärme des Abgasstroms. Die im Wärmetauscher übertragene Wärme kann z. B. durch eine entsprechende Auslegung des Wärmetauschers, zum Aufheizen weiterer Teile der Reformeranlage und/oder der Brennstoffzellenanlage genutzt werden. Auch eine Aufwärmung z. B. des Fahrzeuginnenraums über den Wärmetauscher ist möglich und erfundengemäß.

[0032] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Reformeranlage weist die Rückführleitung und/oder die Zuleitung einen Einlaß für Wasserdampf und/oder Wasser enthaltendes Gas auf. Bei Steuerung des durch die Steuereinheit geregelten Einlasses von Wasserdampf oder eines Wasser enthaltenden Gases erlaubt eine verbesserte Umsetzung des Kohlenmonoxids im Shift-Reaktor. Die Steuereinheit berechnet aus der Kenngröße, was für ein Wassergehalt im Shift-Reaktor nötig ist, um die Umsetzungseffektivität zu erhöhen und eine Einleitung einer entsprechenden Menge Wasser veranlasst.

[0033] Besonders bevorzugt ist in diesem Zusammenhang, dass die Ableitung und/oder die Leitung und/oder die Rückführleitung und/oder die Zuleitung über mindestens ein Wegeventil miteinander und/oder mit dem Shift-Reaktor verbunden sind. Bei Ansteuerung dieses/dieser Wegeventile durch die Steuereinheit ist eine Überwachung und Steuerung der Reformeranlage in vorteilhafter Weise möglich.

Die Steuereinheit kann auf Veränderungen z. B. in der Zusammensetzung des Abgasstroms schnell reagieren und eine entsprechende Änderung der Zusammensetzung des Gases im Shift-Reaktor veranlassen.

5 [0034] Weiterhin wird eine Brennstoffzellenanlage mit einer nach dem erfundengemäßen Verfahren betriebenen Reformeranlage oder einer erfundengemäßen Reformeranlage vorgeschlagen. Eine solche Brennstoffzellenanlage kann vorteilhafterweise zum Betrieb z. B. eines Kraftfahrzeugs eingesetzt werden. Die erfundengemäße Brennstoffzellenanlage weist eine kurze Startphase auf, die bereits nach einem kurzen Zeitintervall den Betrieb der Brennstoffzelle ermöglicht.

10 [0035] Ausführungsbeispiele und vorteilhafte Ausgestaltungen des erfundengemäßen Verfahrens und der erfundengemäßen Reformeranlage werden anhand der Zeichnung beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt ist.

[0036] Es zeigen:

20 [0037] Fig. 1 schematisch ein erstes Ausführungsbeispiel einer Reformeranlage und

[0038] Fig. 2 ein zweites Ausführungsbeispiel einer Reformeranlage.

25 [0039] Teil der in Fig. 1 gezeigten Reformeranlage ist eine Reformereinheit 1 die über Einleitungen 2 mit den für den Betrieb des Reformers nötigen Gasen versorgt wird. Das Reformerabgas verlässt die Reformereinheit 1 durch die Reformerableitung 3. Die Reformerableitung 3 ist stromabwärts mit einem ersten Wegeventil 4 verbunden. Hier kann unter anderem Wasserdampf aus der Wasserbevorratungseinheit 5, die neben einem Wassertank auch eine Verdampfungseinheit umfasst, zugeleitet werden. Weiterhin sind an das erste Wegeventil 4 die Zuleitung 6 und die Rückführleitung 7 angeschlossen.

30 [0040] Das Reformerabgas wird mit dem eventuell beigefügten Wasserdampf über die Zuleitung 6 in den Shift-Reaktor 8 geführt. Der Shift-Reaktor gibt einen Abgasstrom 9 durch die Ableitung 10 ab. Im Abgasstrom 9 bestimmt ein CO-Sensor 11 den Kohlenmonoxidgehalt im Abgasstrom 9.

35 [0041] Nach Bestimmung des CO-Gehalts wird der Abgasstrom 9 weiter über die Ableitung 10 zum zweiten Wegeventil 12 geführt. Dieses ist über eine erste Signalleitung 13 mit einer Steuereinheit 14 verbunden, die über eine Signalleitung 15 den aktuellen CO-Gehalt im Abgasstrom 9 aus dem CO-

40 Sensor 11 ausliest. Ist dieser CO-Gehalt größer als ein erster vorgegebener Wert, so wird der Abgasstrom 9 verworfen. [0042] Hierzu wird der Abgasstrom 9 vom zweiten Wegeventil 12 weiter in der Ableitung 10 geführt. Der Abgasstrom 9 durchströmt einen Katalysatorkörper 16, in dem eine katalytische Umsetzung zur Schadstoffreduktion erfolgt. Danach wird in diesem Ausführungsbeispiel der Abgasstrom 9 an die Umgebung abgegeben. Jedoch ist es auch möglich, vor oder nach dem Katalysatorkörper 16 der besonders bevorzugt elektrisch beheizt wird, die Wärme des Abgasstroms 9 z. B. in einem Wärmetauscher zu nutzen oder den Abgasstrom als Brennstoff in einen Brenner zu lenken.

45 [0043] Ist der CO-Gehalt kleiner als ein erster vorgegebener Wert, so erfolgt durch das zweite Wegeventil 12 eine Lenkung des Abgasstroms 9 zumindest teilweise in die Rückführleitung 7. Es ist also möglich, einen Teil des Abgasstroms 9 über die Ableitung 10 zu verwerfen, während ein anderer Teil des Abgasstroms 9 über die Rückführleitung 7 zum ersten Wegeventil 4 und damit über die Zuleitung 6 zurück in den Shift-Reaktor 8 geführt wird.

50 [0044] Alternativ ist es möglich, selbst dann, wenn der aktuelle CO-Gehalt größer als der erste vorgegebene Wert ist, diesen trotzdem zumindest teilweise über die Rückführlei-

tung **7** in den Shift-Reaktor **8** zurückzuführen. Dies gestattet besonders beim Kaltstart der Reformeranlage eine schnelle Aufheizung des Shift-Reaktors und damit ein schnelles Erreichen eines möglichst niedrigen CO-Gehalts im Shift-Reaktor.

[0044] Ist der CO-Gehalt kleiner als der erste vorgegebene Wert und kleiner als ein zweiter vorgegebener Wert, so wird der Abgasstrom **9** über die Leitung **17** in die Brennstoffzelle **18** geführt. Hierbei ist der zweite vorgegebene Wert so vorgegeben, dass der CO-Gehalt so niedrig ist, dass es zu keiner Katalysatorvergiftung in der Brennstoffzelle **18** kommen kann. Je nach Art und Betriebszustand der verwendeten Brennstoffzelle können der erste und der zweite vorgegebene Wert unterschiedlich festgelegt werden.

[0045] Die Steuereinheit **14** ist zudem über die Signalleitung **19** mit dem ersten Wegeventil **4** verbunden. In Abhängigkeit vom aktuellen CO-Gehalt im Abgasstrom **9** ist es so möglich, die Zuführung von Wasserdampf aus der Wasserbevorratungseinheit **5** in den Shift-Reaktor **8** CO gehaltsabhängig zu regeln, um so die Ausbeute an Wasserstoff der im Shift-Reaktor **8** ablaufenden Shift-Reaktion zu erhöhen.

[0046] Alternativ ist es möglich, statt eines CO-Sensors **11** einen entsprechenden Wasserstoffsensor zu verwenden. Die von der Steuereinheit ermittelte Kenngröße ist dann invers proportional zur Wasserstoffkonzentration. Ansonsten erfolgt die Ansteuerung des zweiten Wegeventils **12** und gegebenenfalls des ersten Wegeventils **4** entsprechend. Auch eine Steuerung in Abhängigkeit von anderen Schadstoffgehalten ist möglich und erfindungsgemäß.

[0047] Fig. 2 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Reformeranlage. Dieses zweite Ausführungsbeispiel entspricht im wesentlichen dem oben erläuterten ersten Ausführungsbeispiel, bis auf einen in die Ableitung **10** eingebrachten Wärmetauscher **20**. Durch diesen Wärmetauscher **20** ist es möglich, die Wärme des Abgasstroms **9** zum Aufheizen anderer Komponenten der erfindungsgemäßen Reformeranlage oder auch einer erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage zu verwenden. Der Wärmetauscher **20** ist beispielsweise in der Ableitung **10** gezeigt, es ist jedoch erfindungsgemäß genauso möglich, ihn in die Rückführleitung **7** oder die Leitung **17** einzubringen. Wo der Wärmetauscher in die Leitung eingebracht wird, hängt im wesentlichen von den Eigenschaften des Reformers und der verwendeten Brennstoffzelle ab.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren zum Betrieb einer Reformeranlage sowie einer erfindungsgemäßen Reformeranlage und Brennstoffzellenanlage gestatten es in vorteilhafter Weise, ein schnelles Kaltstartverhalten bei gleichzeitigem Schutz der Brennstoffzelle vor Schadstoffen, insbesondere Kohlenmonoxid, bereitzustellen.

Bezugszeichenliste

1 Reformereinheit	
2 Einleitungen	
3 Reformerableitung	
4 erstes Wegeventil	
5 Wasserbevorratungseinheit	
6 Zuleitung	
7 Rückführleitung	
8 Shiftreaktor	
9 Abgasstrom	
10 Ableitung	
11 CO-Sensor	
12 zweites Wegeventil	
13 erste Signalleitung	
14 Steuereinheit	
15 zweite Signalleitung	
16 Katalysatorkörper	55
17 Leitung	
18 Brennstoffzelle	
19 dritte Signalleitung	
5 20 Wärmetauscher	
Patentansprüche	
1. Verfahren zum Betrieb einer Reformeranlage zum Bereitstellen eines wasserstoffhaltigen Gasgemisches zum Betrieb mindestens einer Brennstoffzelle, umfassend die folgenden Schritte:	
a. Bestimmen einer Kenngröße im Abgasstrom (9) mindestens eines Shiftreaktors (8);	
b. Vergleich der Kenngröße mit einem ersten vorgegebenen Wert;	
c. Verwerfen des Abgasstroms (9), wenn die Kenngröße größer als der erste vorgegebene Wert ist; und	
d. Rückführen zumindest eines Teils des Abgasstroms (9) in den Shiftreaktor (8), wenn die Kenngröße kleiner als der erste vorgegebene Wert ist.	
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom (9) zumindest teilweise zurückgeführt wird.	
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die Kenngröße mit einem zweiten vorgegebenen Wert verglichen und der Abgasstrom (9) der Brennstoffzelle (18) zugeführt wird, wenn die Kenngröße kleiner als der erste vorgegebene Wert und kleiner als der zweite vorgegebene Wert ist.	
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Wert in Abhängigkeit von den Anforderungen der Brennstoffzelle (18) und/oder des Shiftreaktors (8) an die Qualität des Betriebsgases festgesetzt werden.	
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kenngröße proportional zu mindestens einem Schadstoffgehalt und/oder invers proportional zu einem Wasserstoffgehalt ist.	
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Schadstoffgehalt der CO-Gehalt ist.	
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite vorgegebene Wert bei einer PEM-Brennstoffzelle (18) für den CO-Gehalt höchstens 50 ppm, bevorzugt höchstens 20 ppm, beträgt.	
8. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite vorgegebene Wert für den CO-Gehalt bei einer HTPEM-Brennstoffzelle (18) höchstens 5000 ppm, bevorzugt höchstens 2000 ppm, beträgt.	
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der verworfene Abgasstrom (9) an die Umgebung abgegeben wird.	
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der verworfene Abgasstrom (9) vor Abgabe an die Umgebung in einem Katalysatorkörper (16), insbesondere einem elektrisch beheizten Katalysatorkörper (16), katalytisch umgesetzt wird.	
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der verworfene Abgasstrom (9) als Brennstoff für Heizeinrichtungen verwendet wird.	
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei Rückführung zumindest eines Teils des Abgasstroms (9) in den Shiftreaktor (8) gleichzeitig Wasserdampf und/oder ein Wasserdampf enthaltender Gasstrom zugeführt wird.	
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden An-	

sprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom (9) durch einen Wärmetauscher (20) fließt.

14. Reformeranlage zum Bereitstellen eines wasserstoffhaltigen Gasgemisches zum Betrieb zumindest einer Brennstoffzelle (18), mit mindestens einem Sensor (11), einer Steuereinheit (14), einer Zuleitung (6), einer Rückführleitung (7), einem Wegeventil (4, 12) und einer Ableitung (10), dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (11) ein Gassensor ist, der stromabwärts mindestens eines Shiftreaktors (8) angeordnet ist, dass in der Steuereinheit (14) aus einem Messwert des Sensors (11) eine Kenngröße bestimmt und die Steuereinheit (14) das stromabwärts des Shiftreaktors ausgebildete Wegeventil (12) so ansteuert, dass der Abgasstrom des Shiftreaktors (8) in die Ableitung (10) geleitet wird, wenn die Kenngröße größer als ein vorgegebener erster Wert ist, dass der Abgasstrom (9) zumindest teilweise über das Wegeventil (12) in die Rückführleitung (7) geleitet wird, wenn die Kenngröße kleiner als der erste vorgegebene Wert ist.

15. Reformeranlage nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinheit (14) das Wegeventil (12) so ansteuert, dass der Abgasstrom (9) des Shiftreaktors (8) zumindest teilweise über das Wegeventil (12) in die Rückführleitung geleitet wird.

16. Reformeranlage nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuereinheit (14) das Wegeventil (12) so ansteuert, dass der Abgasstrom (9) über eine Leitung (17) der Brennstoffzelle (18) zugeführt wird, wenn die Kenngröße kleiner als der erste vorgegebene Wert und kleiner als ein zweiter vorgegebener Wert ist.

17. Reformeranlage nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (11) eine Schadstoffkonzentration und/oder eine Wasserstoffkonzentration ermittelt.

18. Reformeranlage nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor (11) ein CO-Sensor ist.

19. Reformeranlage nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Ableitung (10) in Strömungsrichtung mit einem Katalysatorkörper (16), bevorzugt einem elektrisch beheizbaren Katalysatorkörper (16), der einen Auslass aufweist, verbunden ist.

20. Reformeranlage nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Ableitung (10) und/oder die Leitung (17) und/oder die Rückführleitung (7) Teil eines Wärmetauschers (20) ist.

21. Reformeranlage nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückführleitung (7) und/oder die Zuleitung (6) einen Einlass für Wasserdampf und/oder Wasserdampf enthaltendes Gas aufweist.

22. Reformeranlage nach einem der Ansprüche 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Ableitung (10) und/oder die Leitung (17) und/oder die Rückführleitung (7) und/oder die Zuleitung (6) über mindestens ein Wegeventil (4, 12) miteinander und/oder mit dem Shiftreaktor (8) verbunden sind.

23. Brennstoffzellenanlage, mit einer nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13 betriebenen Reformeranlage oder einer Reformeranlage nach den Ansprüchen 14 bis 22.

- Leerseite -

FIG. 1

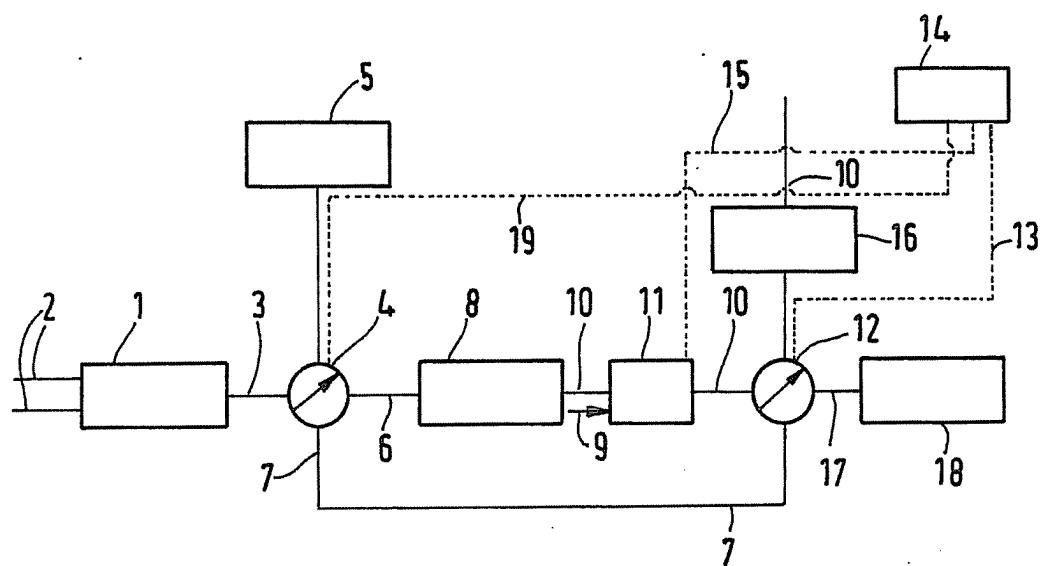


FIG. 2

